

均苯三酰胺甘氨酸配合物镉(II)的合成与表征

徐 涵

(黄山学院 化学系,安徽 黄山 245041)

摘 要:均苯三酰胺甘氨酸(L)与 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 20ml $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}(2:1)$ 溶液中,高压釜下加热到 200℃,并保持 12 小时,生成一种新的化合物 $[\text{Cd}_3(\text{L})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$,并用荧光光谱、红外光谱,XRD 和元素分析等手段对其结构进行了表征。

关键词:均苯三酰胺甘氨酸;镉配合物;荧光

中图分类号: O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-447X(2010)04-0038-03

1 引 言

芳香多羧酸配体与金属离子通过构筑基元理论设计和合成功能性的配位聚合物在超分子化学和晶体工程领域引起了人们的广泛关注。尤其是近 10 年来,许多有潜在的磁学,光学,催化及气体吸附等功能的配位聚合物的研究不断地展开和深入。^[1-3]均苯三酸及其衍生物和类似物是目前研究最多的配体之一,因为它具有优良的配位功能,可以与元素周期表中的大部分金属形成配合物,该类化合物多数具有选择性质的、较稳定的“沸石”结构。我们以均苯三酸为基础,在苯环和羧基基团之间引入了 $-\text{NHCH}_2-$ 功能基得到均苯三酰胺甘氨酸。引入酰胺基团功能基不仅能增加配体的柔性,还可作为氢键给体的酸性 NH 基团和氢键受体 C=O 基团。配体既含有羧基又含有芳香环,有机配体在金属中心起着间隔或桥联的作用,羧基不仅能以多种灵活的配位方式与金属离子键合,还可以与金属离子组合形成多核金属离子的二级构筑单元。均苯三酰胺甘氨酸配体可以与过渡金属形成结构新颖的化合

物,而且在生物模拟中有着潜在和广泛的应用。^[4-9]本文将均苯三酰胺甘氨酸与 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应生成一种新的化合物 $[\text{Cd}_3(\text{L})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$,并用荧光光谱、红外光谱,XRD 和元素分析等手段对其结构进行了表征。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

均苯三酰胺甘氨酸(自制), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,稀氨水,DMF,以上试剂均为分析纯,且没有进一步处理。

元素分析在 Perkin-Elmer240C 元素分析仪上进行;红外用溴化钾压片法在 VECTOR22 红外光谱仪上测试;荧光分析在日本岛津 RF-500 型荧光仪上进行,用 DX-2000 型 X 射线衍射仪进行样品的物相分析,X 射线源为 $\text{CuK}\alpha(\lambda=0.1548\text{nm})$,管电压 40KV,管电流为 40mA,扫描范围为 $2\theta=5^\circ-40^\circ$ 。

2.2 配合物的合成

将 0.1mmol 的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.1mmol 的 L

收稿日期:2010-04-28

基金项目:黄山学院自然科学研究项目(2010xkj018);安徽省教育厅自然科学研究项目(KJ2009B275Z)

作者简介:徐 涵(1980-),山东潍坊人,黄山学院化学系教师,硕士,研究方向为功能配合物。

配体和 20ml H₂O/DMF (v/v2:1) 混合, 混合均匀, 加入两滴稀氨水调节 pH 值。然后加入到 25ml 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在 200°C 加热 12 小时后, 慢慢冷却到室温, 得到无色的化合物粉末状晶体, 乙醚洗净, 自然条件下干燥, 得产率为 28%。主要红外光谱数据 (KBr 压片, cm⁻¹): 3377(m, br), 1658 (s), 1555 (w), 1430 (m), 1395 (m), 1294 (s), 930 (w), 750(w), 683(w), 610(w)cm⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 荧光光谱

如图 1, 用 λ=340nm 的光激发化合物的样品,

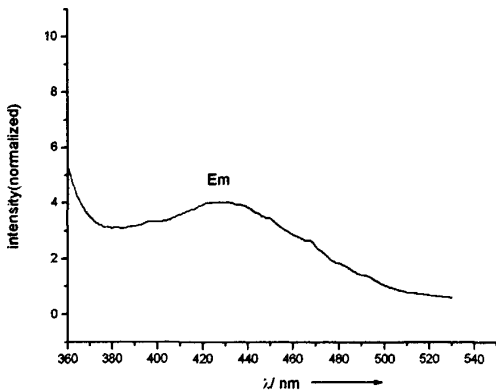


图 1 化合物的荧光图谱

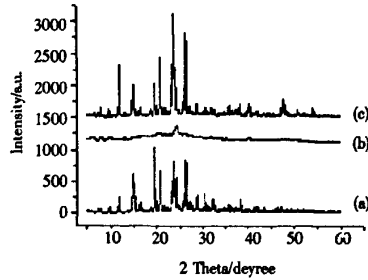
在 430nm 产生一个宽的荧光峰, 而 L 配体在 462nm 处产生相对较弱的蓝光发射谱带, 化合物较配体蓝移了 32nm, 荧光性能有所提高。这可归属于配体与金属离子的配位作用。相对于游离状态的配体, 配位后的配体刚性增强, 从而减少了辐射的能量损失。化合物又具有热的稳定性和在乙醇、乙醚、丙酮通常溶剂中的不溶解性, 说明作为荧光材料, 有很好的应用前景。

3.2 热稳定性以及晶体到无定型态转化的性质

化合物的多晶粉末在 N₂ 氛围中 50–120°C 范围内失重为 7.43%, 对应于 5 个水分子 (理论值为 7.16%) 的失去。

在真空条件下 150°C 加热化合物, 2 个小时后, 得到无定型态化合

物 [Cd₃(L)₂]_n, 元素分析及 XRD 图谱均证明其组成。将无定型态物质 [Cd₃(L)₂]_n 浸入水中 48 小时, 红外光谱、元素分析及 XRD (如图 2) 证明该无定型态可转化原来的化合物结构。证明了化合物中的水分子诱导的晶体到无定型态再到晶体转化的动态化合物。



注: (a) 为得到的化合物的 XRD 衍射图, (b) 为加热 150°C 后的 XRD 衍射图, (c) 为浸入水后还原的化合物的 XRD 衍射图

图 2 化合物在不同条件的 XRD 粉末图

3.3 红外光谱

以 KBr 为基质, 在 4000–400cm⁻¹ 范围内测定了标题化合物的红外光谱 (图 3)。从红外光谱图中可以看出, 3377cm⁻¹ 附近有吸收峰, 它是水中的 OH 特征吸收峰, 并且 O–H 的伸缩振动明显向低波数方向移动, 表明分子结构中有氢键存在。强的 1658cm⁻¹ 和 1555cm⁻¹ 峰, 为配位后羧基伸缩振动特征峰, 羧基配位后, 其峰也向低波数方向移动。1430 (m), 1395 (m), 1294 (s) 为苯环的骨架伸缩振动。750 (w), 683 (m), 610 (w) 为苯环上 C–H 的面内弯曲振动。

3.4 元素分析

元素分析按照 Cd₃C₃₃H₄₁N₇O₂₄ 计算, 实测值 (计

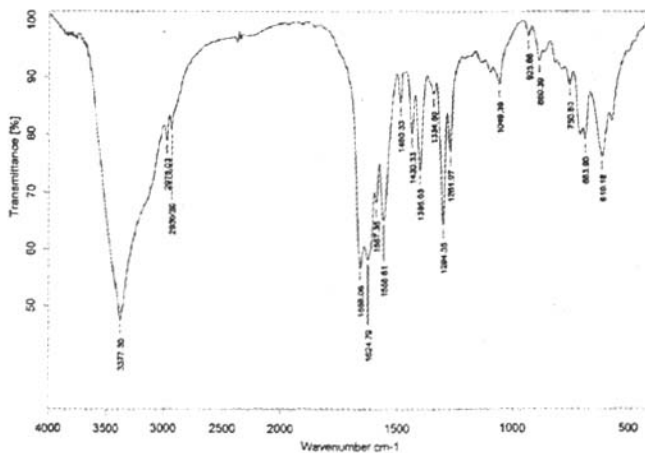


图 3 化合物的红外光谱图

算值)C30.55,H3.29,N7.80; 实验值:C31.18,H3.15, N7.45,由荧光、红外、XRD 和元素分析数据可以清楚的推断这种新的配合物的 $[\text{Cd}_3(\text{L})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ 已经形成。

4 结 论

均苯三酰胺甘氨酸与 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应生成一种新的化合物 $[\text{Cd}_3(\text{L})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$, 化合物不能溶解在一般的有机溶剂中, 如甲醇, 乙醇, 丙酮等, 可见化合物作为荧光材料, 有很好的应用前景。晶体结构中的水分子在形成和稳定这两个化合物结构方面起了十分关键的作用, 证明了化合物为水分子诱导的晶体到无定性态再到晶体转化的动态化合物, 而且失去溶剂后的化合物可以作为水的吸收材料具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1]Hagman P J, Hagman D, Zubueta J, et al. Organic - Inorganic hybrid materials: from "simple" coordination polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides

- [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(18): 2638-2684.
- [2]Feng S H, Xu R R. New materials in hydrothermal synthesis[J]. *Acc Chem Res*, 2001, 34(3): 239-247.
- [3]Cao R S, Sun D, Hong M, et al. Syntheses and characterizations of copper (II) polymeric complexes constructed from 1,2,4,5 -Benzenetetracarboxylic acid [J]. *Inorg. Chem*, 2002, 41:6161-6168.
- [4]Lee C M, Kumler W D. The dipole moment and structure of the imide group straight chain imides $>\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ [UNK]C< hydrogen bonding and a case of O[UNK]C—H...O [UNK]C< hydrogen bonding [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84: 571-578.
- [5]Huyskens, P L. Factors governing the influence of a first hydrogen bond on the formation of a second one by the same molecule or ion [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99: 2578-2582.
- [6]Patroniak V, Baxter P N, Lehn J, et al. Density functional investigation of Metal-Metal interactions in d^4d^4 Face-Shared $[\text{M}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (M=Mn, Tc, Re) systems [J]. *Inorg. Chem*, 2004, 43:2379-2386.

责任编辑:胡德明

Synthesis and Characterization of N, N, N-Tris (carboxymethyl)-1,3,5-benzenetricarboxamide Cadmium

Xu Han

(Chemistry Department, Huangshan University, Huangshan 245041, China)

Abstract: N,N,N -Tris (carboxymethyl -1,3,5) -benzenetricarboxamide (TCMBT) and cadmium nitrate hexahydrate was used as material to be added in the 20ml $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (2:1) solution. The solution was sealed in a Parr Teflon-lined stainless steel vessel and heated to 200 °C for 12 hours, and then colorless $[\text{Cd}_3(\text{L})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ crystals were formed. And the compound was characterized by fluorescence spectrum, infrared spectrum, XRD and elemental analysis.

Key words: N,N,N-Tris (carboxymethyl)-1,3,5-benzenetricarboxamide; cadmium coordination complex; fluorescence spectrum

均苯三酰胺甘氨酸配合物镉(II)的合成与表征

作者: [徐涵, Xu Han](#)
作者单位: [黄山学院化学系, 安徽黄山, 245041](#)
刊名: [黄山学院学报](#)
英文刊名: [JOURNAL OF HUANGSHAN UNIVERSITY](#)
年, 卷(期): 2010, 12(5)
被引用次数: 0次

参考文献(6条)

1. Hagrman P J, Hagrman D, Zubuela J [OrganicInorganic hybrid materials:from "simple" coordination polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides](#) 1999(18)
2. Feng S H, Xu R R [New materials in hydrothermal synthesis](#) 2001(3)
3. Cao R S, Sun D, Hong M [Syntheses and characterizations of copper \(II\) polymeric complexes constructed from 1,2,4,5 -Benzenetetracarboxylic acid](#) 2002
4. Lee C M, Kumler W D [The dipole moment and structure of the imide group straight chain imides](#) » N-H...O[UNK]C 《 hydrogen bonding and a case of O[UNK] C-H...O[UNK]C 《 hydrogen bonding 1962
5. Huyskens, P L [Factors governing the influence of a first hydrogen bond on the formation of a second one by the same molecule or ion](#) 1977
6. Patroniak V, Baxter P N, Lehn J [Density functional investigation of Metal-Metal interactions in d4d4 Face-Shared\[M2C19\]3-\(M=Mn, Tc, Re\) systems](#) 2004

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hsxxyb201005013.aspx

授权使用: 黄山学院学报(qkhsxy), 授权号: b4ef3c4f-0bfe-4303-bf3a-9ebd00b88490

下载时间: 2011年4月6日